

# METHOD FOR STORING ALPHA-OLEFIN OLIGOMERATION CATALYST

**Publication number:** JP10036433

**Publication date:** 1998-02-10

**Inventor:** URATA HISAO; AOSHIMA NORIYUKI; NISHIMURA SUGIO

**Applicant:** MITSUBISHI CHEM CORP

**Classification:**

**- International:** C07C2/06; C07C2/32; C07C11/107; C08F4/60; C08F4/69; C08F10/00; C10G50/00; C07C2/00; C07C11/00; C08F4/00; C08F10/00; C10G50/00; (IPC1-7): C08F4/69; C07C2/06; C07C2/32; C07C11/107; C10G50/00

**- European:**

**Application number:** JP19960199035 19960729

**Priority number(s):** JP19960199035 19960729

[Report a data error here](#)

## Abstract of JP10036433

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To store a chromium catalyst for  $\alpha$ -olefin oligomerization stably without causing deactivation by storing it in an organic solvent containing an unsaturated hydrocarbon.

**SOLUTION:** In order to store an  $\alpha$ -oligomerization catalyst prepared by reacting at least a chromium compound with a pyrrole compound, an alkylaluminum compound and a halogen-containing compound in an organic solvent is stored for at least 24hr before it is used in the oligomerization of an  $\alpha$ -olefin, it is stored in an organic solvent containing an unsaturated hydrocarbon. To practice this method, it is the most suitable that a solution prepared by adding a chromium compound, a pyrrole compound, an unsaturated hydrocarbon and a halogen-containing compound are added to a solvent containing an alkylaluminum compound to form a catalyst is stored as such. Because the catalyst can be rapidly formed, it may be reasonable to think that the formation of the catalyst is completed as soon as the mixing of all the components is finished.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(18) 日本国特許庁 (J P)

## (12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-36433

(43) 公開日 平成10年(1998) 2月10日

(51) Int.Cl. <sup>5</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 4/69	MFG		C 0 8 F 4/69	MFG
C 0 7 C 2/06		9734-4H	C 0 7 C 2/06	
		9734-4H	2/32	
		11/107	11/107	
C 1 0 G 50/00		9734-4H	C 1 0 G 50/00	
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 9 頁)				
(21) 出願番号	特願平8-199035		(71) 出願人	000095968
(22) 出願日	平成 8 年(1996) 7 月29日			三菱化学株式会社
				東京都千代田区丸の内二丁目 5 番 2 号
			(72) 発明者	浦田 尚男
				神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地
				三菱化学株式会社横浜総合研究所内
			(72) 発明者	青島 敏之
				神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地
				三菱化学株式会社横浜総合研究所内
			(72) 発明者	西村 杉雄
				神奈川県横浜市青葉区鶴志田町1000番地
				三菱化学株式会社横浜総合研究所内
			(74) 代理人	弁理士 長谷川 曉司

(54) 【発明の名称】  $\alpha$ -オレフィン低重合触媒の保存方法

(57) 【要約】

【課題】 クロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を有機溶媒中で反応させて得られる、 $\alpha$ -オレフィン低重合用のクロム系触媒を失活させないで保存する方法を提供する。

【解決手段】 クロム系触媒を、不飽和炭化水素を含む有機溶媒中で保存する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 有機溶媒中で、少なくともクロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を反応させて調製された $\alpha$ -オレフィン低重合触媒を、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に用いる前に少なくとも24時間保存するに際し、該 $\alpha$ -オレフィン低重合触媒を不飽和炭化水素を含む有機溶媒中で保存することを特徴とする方法。

【請求項2】 ハロゲン含有化合物が、周期律表の3族、4族、6族、13族、14族及び15族からなる群から選ばれた元素を含む塩素含有化合物であることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】 クロム化合物が、 $\beta$ -ジケトン、 $\beta$ -ケトカルボン酸又は他のカルボン酸とクロムの塩であることと特徴とする請求項1又は2に記載の方法。

【請求項4】  $\alpha$ -オレフィン低重合触媒を、該触媒中のクロム1g原素当たり50モル以上の不飽和炭化水素を含む有機溶媒中で保存することを特徴とする請求項1ないし3のいずれかに記載の方法。

【請求項5】  $\alpha$ -オレフィン低重合触媒を、5重量%以上の不飽和炭化水素を含む有機溶媒中で保存することを特徴とする請求項1ないし4のいずれかに記載の方法。

【請求項6】 不飽和炭化水素が炭素数6〜12の芳香族炭化水素であることを特徴とする請求項1ないし5のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 触媒調製に用いる有機溶媒が不飽和炭化水素を含有しており、且つ調製された $\alpha$ -オレフィン低重合触媒をそのまゝ該有機溶媒中で保存することを特徴とする請求項1ないし6のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 低重合反応に供する $\alpha$ -オレフィンがエチレンであることを特徴とする請求項1ないし7のいずれかに記載の方法。

## 【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は $\alpha$ -オレフィン低重合触媒の保存方法に関するものであり、詳しくは、特に、エチレンから1-ヘキセンを主体とした $\alpha$ -オレフィン低重合体と、高収率、かつ高選択率で製造出来る $\alpha$ -オレフィン低重合触媒と、失活させることなく安定に保存する方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】 エチレン等の $\alpha$ -オレフィンの低重合方法として、クロム化合物、ピロール化合物、有機アルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物の組み合わせから成るクロム系触媒を使用する方法が知られている。例えば、南アフリカ特許Z A 93/0350号明細書には、クロム塩、ピロール化合物、金属アルキル及びハライド源を共通の溶媒中で混合することにより得られたクロム系触媒を一旦単離し、この触媒を低重合反応溶媒に再溶

解して、エチレンを三量化する方法が記載されている。この方法に従えば、特に、エチレンの低重合反応により、1-ヘキセンを高活性で得ることが出来る。しかしながら、この方法で用いる触媒は不安定であり、高活性を発現させるには、触媒調製したのち直ちに用いなければならぬ。

【0003】 また、上記明細書には、触媒調製に際し、不飽和炭化水素を存在させることが記載されている。更に、特開平7-258329号公報には、オレフィン低重合反応時に芳香族炭化水素を存在させることが記載されている。これらの文献には、不飽和炭化水素は触媒の安定化に寄与することが記載されているが、多量の不飽和炭化水素の存在は触媒活性に影響があることも記載されている。また、これらの文献は、不飽和炭化水素の存在下に調製した触媒を、不飽和炭化水素とそのまゝ接触させておくべきではないことを強く示唆している。特開平7-258329号公報には、 $\alpha$ -オレフィン低重合反応前の触媒と芳香族炭化水素との接触時間は、約0.01秒〜約10分の範囲が好ましいと記載されており、実施例2ではトルエン中で触媒を調製したのちトルエンを留去し、残留した油状生成物をシクロヘキサンで稀釈して触媒液としている。実施例2では、この触媒液を一晩保存したのち、トルエンと一緒に反応器に加えて、エチレンの低重合反応を行っている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 このようにオレフィン低重合用のクロム系触媒に関しては種々の技術が開発されているが、触媒の保存に関する技術は未だ開発されていない。すなわち、従来から提案されているのは、いずれも調製した触媒を用いて直ちに低重合反応を行う方法である。これは不安定で失活し易いクロム系触媒に対する一つの対応方法ではあるが、工業的には頻りに触媒調製を行わなければならない、決して好ましい方法ではない。従って本発明はクロム系触媒を安定に保存する方法を提供せんとするものである。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明によれば、クロム系触媒を不飽和炭化水素を含有する有機溶媒中で保存することにより、24時間以上に亘り安定に保存することができ、

【0006】

【発明の実施の形態】 本発明について詳細に説明すると、本発明で保存の対象とするクロム系触媒は、有機溶媒中でクロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を反応させて調製されたものである。触媒の調製に使用するクロム化合物は、下記一般式(1)で表される。

【0007】

【化1】

C<sub>x</sub>R<sub>n</sub>

…(1)

【0008】上記の式中、クロムの価数は0価ないし6価であり、Xは同一又は相互に異なる任意の有機基もしくは無機基又は陰性原子を表す。nは1～6の整数を表すが、2以上が好ましい。有機基としては、炭素数が通常1～30の各種の基が挙げられる。具体的には、炭化水素基、カルボニル基、アルコキシ基、カルボキシル基、β-ジケトナート基、β-ケトカルボンキシル基、β-ケトエステル基及びアミド基等が例示される。炭化水素基としては、アルキル基、シクロアルキル基、アリール基、アルキルアリール基、アラールキル基、シクロペンタジエニル基等が挙げられる。無機基としては、硝酸基、硫酸基等のクロム塩形成基が挙げられ、陰性原子としては酸素、ハロゲン等が挙げられる。

【0009】また、上記のクロム化合物と電子供与体から成る錯体も好適に使用することが出来る。電子供与体としては、窒素、酸素、リン又は硫黄を含有する化合物の中から選択される。窒素含有化合物としては、ニトリル、アミン、アミド等が挙げられ、具体的には、アセトニトリル、ピリジン、ジメチルピリジン、ジメチルホルムアミド、N-メチルホルムアミド、アニリン、ニトロベンゼン、テトラメチルエチレンジアミン、ジエチルアミン、イソプロピルアミン、ヘキサメチルジシラザン、ピロリドン等が挙げられる。

【0010】酸基含有化合物としては、エステル、エーテル、ケトン、アルコール、アルデヒド等が挙げられ、具体的には、エチルアセテート、メチルアセテート、テトラヒドロフラン、ジオキサン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジグリウム、トリグリウム、アセトン、メチルエチルケトン、メタノール、エタノール、アセトアルデヒド等が挙げられる。

【0011】リン含有化合物としては、ヘキサメチルホスホルアミド、ヘキサメチルホスホラストリアミド、トリエチルホスファイト、トリブチルホスフィンオキシド、トリエチルホスフィン等が挙げられる。硫黄含有化合物としては、二硫化炭素、ジメチルスルホキシド、テトラメチレンスルホン、チオフェン、ジメチルスルフィド等が挙げられる。

【0012】従って、クロム化合物と電子供与体から成る錯体の例としては、ハロゲン化クロムのエーテル錯体、エステル錯体、ケトン錯体、アルデヒド錯体、アルコール錯体、アミン錯体、ニトリル錯体、ホスフィン錯体、チオエーテル錯体等が挙げられる。クロム化合物としては、後述する炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましい。このような化合物としては、クロムのβ-ジケトナート塩、カルボン酸塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、β-ケトカルボン酸塩、アミド錯体、カルボニル錯体、カルベン錯体、各種のシクロペンタジエニル錯体、アルキル錯体、フェニル錯体等が挙げられる。

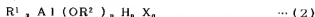
【0013】クロム化合物のいくつかを例示すると、クロム(III)アセチルアセトナート、クロム(III)トリフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)ヘキサフルオロアセチルアセトナート、クロム(III)〔2, 2, 6, 6-テトラメチル-3, 5-ヘプタジジオナート〕、Cr(P<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>COCH<sub>2</sub>CO)<sub>3</sub>。(但し、P<sub>2</sub>はフェニル基を示す。)、クロム(II)アセテート、クロム(III)アセテート、クロム(III)-2-エチルヘキサノエート、クロム(III)ベンゾエート、クロム(III)ナフテネート、Cr(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>COCH<sub>2</sub>COOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>、クロム(II)ビス(トリメチルシリル)アミド、Cr(CO)<sub>6</sub>、(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>Cr(CO)<sub>3</sub>、(CO)<sub>5</sub>Cr(=CCH<sub>3</sub>(OCH<sub>3</sub>))、(CO)<sub>5</sub>Cr(=CC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>(OCH<sub>3</sub>))、(CO)<sub>5</sub>CrCl<sub>2</sub>(但しCpはシクロペンタジエニル基を示す。)、(Cp\*CrCl<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>(但しCp\*はペンタメチルシクロペンタジエニル基を示す。)、(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>CrCl<sub>2</sub>等が挙げられる。これらの中で、特に好ましいクロム化合物は、β-ジケトナート塩、β-ケトエステルのアニオンとの塩、カルボン酸塩、β-ケトカルボン酸塩等である。なお、本発明において、クロム化合物は、クロム原子が含まれていればよく、他の金属を含んでいてもよい。

【0014】触媒の調製に使用するビロール化合物は、ビロール若しくは置換ビロール又はこれらに対応する金属塩すなわち金属ビロリドである。置換ビロールとしては、2, 5-ジメチルビロールの他に、3, 4-ジクロロビロール、2, 3, 4, 5-テトラクロロビロール、2-ホルミルビロール、2-アセチルビロール、2, 3, 4-トリメチルビロール、3, 4-ジエチルビロール、テトラヒドロインドール、3, 3', 4, 4'-テトラメチル-2, 2'-ジビロロメタン等が挙げられる。

【0015】金属ビロリドの金属は、1族、2族、13族又は14族のものである。好ましい金属ビロリドとしては、リチウムビロリド、ナトリウムビロリド、カリウムビロリド、セシウムビロリド、ジエチルアルミニウムビロリド、エチルアルミニウムジビロリド、アルミニウムトリビロリド、リチウム-2, 5-ジメチルビロリド、ナトリウム-2, 5-ジメチルビロリド、カリウム-2, 5-ジメチルビロリド、セシウム-2, 5-ジメチルビロリド、ジエチルアルミニウム-2, 5-ジメチルビロリド、エチルアルミニウム-ビス(2, 5-ジメチルビロリド)等が挙げられる。

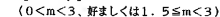
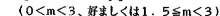
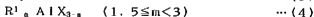
【0016】更に、リチウム-3, 4-ジクロロビロリド、ナトリウム-2, 3, 4, 5-テトラクロロビロリド、リチウム-2, 3, 4-トリメチルビロリド、ジエチルアルミニウム-2, 3, 4-トリメチルビロリド、ナトリウム-3, 4-ジエチルビロリド、ジエチルアルミニウム-3, 4-ジエチルビロリド等も挙げられる。

触媒の調製に使用する好適なアルキルアルミニウム化合物としては、下記一般式(2)で示されるアルキルアルミニウム化合物が挙げられる。



【0018】上記の式中、 $R^1$ 及び $R^2$ は、炭素数が通常1~15、好ましくは1~8の炭化水素基であって互いに同一であっても異なってもよい。 $X$ はハロゲン原子を表し、 $m$ は $0 < m \leq 3$ 、 $n$ は $0 \leq n < 3$ 、 $p$ は $0 \leq p < 3$ 、 $q$ は $0 \leq q < 3$ のそれぞれの数であって、しかも、 $m+n+p+q=3$ である数を表す。上記のアルキルアルミニウム化合物としては、例えば、一般式

(3)で示されるトリアルキルアルミニウム化合物、一



【0020】上記のアルキルアルミニウム化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムモノクロリド、ジエチルアルミニウムエトキシド、ジエチルアルミニウムヒドリド、メチルアルミニオキサン、イソブチルアルミニオキサン等が挙げられる。上記のアルキルアルミニウム化合物は2種以上の混合物として使用することも出来る。また、ポリマーの副生が少量と言う観点から、トリアルキルアルミニウム化合物、特にトリエチルアルミニウムが好適に使用される。更に、トリアルキルアルミニウム化合物とハロゲン化アルキルアルミニウム化合物(アルキルアルミニウムモノクロリドやアルキルアルミニウムジクロリド等)との混合物も好適に使用される。

【0021】触媒の調製に使用するハロゲン含有化合物としては、ハロゲン原子が含まれる化合物であればよい。その中でも、周期律表の3族、4族、6族、13族、14族及び15族の群から選ばれた元素を含むハロゲン含有化合物が好ましい。ハロゲンとしては、塩素、臭素が好ましいが、特に塩素が好ましい。ハロゲン含有化合物の具体例としては、3族の元素を含む塩化スカンジウム、塩化イットリウム、塩化ランタン等、4族の元素を含む四塩化チタン、四塩化ジルコニウム、四塩化ハフニウム等、13族の元素を含む三塩化ホウ素、塩化アルミニウム、三臭化ホウ素、臭化アルミニウム、フッ化アルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、塩化ガリウム等、14族の元素を含む四塩化炭素、四臭化炭素、クロロホルム、ブロモホルム、ヨードメタン、ジクロロメタン、ジヨードメタン、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキ

【0017】

【化2】

一般式(4)で示されるハロゲン化アルキルアルミニウム化合物、一般式(5)で示されるアルコキシアルキルアルミニウム化合物、一般式(6)で示される水素化アルキルアルミニウム化合物、一般式(7)で示されるアルミニオキサン等が挙げられる。なお、各式中の $R^1$ 、 $X$ 及び $R^2$ の意義は前記と同じである。

【0019】

【化3】

サクロエタン、アリルクロリド、トリクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、ヘキサクロロシクロヘキサン、プロモベンゼン、1,3,5-トリクロロベンゼン、ヘキサフルオロベンゼン、ヘキサクロロベンゼン、トリナフクロリド、四塩化シラン、四臭化シラン、トリメチルクロロシラン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ、トリブチルスズクロリド、ジブチルスズジクロリド等、15族の元素を含む三塩化リン、三塩化アンチモン、トリチルヘキサクロロアンチモネート、五塩化アンチモン、三塩化ビスマス等、さらには6族の元素を含む五塩化モリブデン、六塩化タングステン等が挙げられる。

【0022】上記のハロゲン含有化合物の中では、ハロゲン原子の数が多いものが好ましく、更に、後述する炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒に可溶性化合物が好ましい。このようなハロゲン含有化合物としては、四塩化炭素、クロロホルム、ジクロロエタン、テトラクロロエタン、ヘキサクロロエタン、トリクロロアセトン、ヘキサクロロアセトン、四塩化チタン、四塩化ゲルマニウム、四塩化スズ等が挙げられる。ハロゲン含有化合物は、2種以上の混合物として使用することも出来る。

【0023】本発明において、クロム系触媒を調整する際の反応媒体である有機溶媒としては、炭化水素溶媒又はハロゲン化炭化水素溶媒が用いられる。通常、炭素数が3以下で炭化水素又はハロゲン化炭化水素が使用される。このような溶媒の具体例としては、 $n$ -ヘキサン、シクロヘキサン、 $n$ -ヘプタン、 $n$ -オクタン等の脂肪族又は脂環式飽和炭化水素、ベンゼン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、デセン、シクロヘキセン、シクロ

オクテン等の脂肪族又は脂環式不飽和炭化水素、トルエン、ベンゼン、キシレン等の芳香族炭化水素、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化炭化水素等が挙げられる。

【0024】上記の溶媒の中では、脂肪族もしくは脂環式飽和炭化水素、脂肪族もしくは脂環式不飽和炭化水素、芳香族炭化水素又はこれらの混合物が好ましく、具体的には、シクロヘキサン、*n*-ヘプタン、ヘキセン、オクテン、ベンゼン、トルエン及びこれらの2種以上の混合物が挙げられる。本発明の対象とする触媒は、有機溶媒中で、クロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を反応させることにより調製される。

【0025】得られるクロム系触媒の $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に対する活性は、触媒調製時のクロム化合物の濃度に大きく依存し、触媒調製時のクロム濃度が低い方が高活性な触媒が得られる。従って、クロム化合物の使用量は、溶媒1リットル中のクロムとして、通常 $1 \times 10^{-7} \sim 1 \text{ mol}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \text{ mol}$ である。特に、 $1 \times 10^{-6} \sim 0.5 \text{ mol}$ が好ましい。

【0026】そして、ピロール化合物は、クロム1g原子当たり、通常 $0.001 \text{ mol}$ 以上用いる。好ましくは $0.005 \sim 1.000 \text{ mol}$ 、特に $0.01 \sim 1.00 \text{ mol}$ となるように用いる。アルキルアルミニウム化合物の使用量は、クロム1g原子当たり、通常 $50 \text{ mmol}$ 以上であるが、触媒活性及び三量体の選択率を向上させる観点から、 $0.1 \text{ mol}$ 以上が好ましい。その上限は、経済性の観点から、 $1.0^4 \text{ mol}$ である。

【0027】ハロゲン含有化合物は、クロム1g原子当たり、通常 $1 \text{ mmol}$ 以上、好ましくは $50 \text{ mmol}$ 以上用いる。ハロゲン含有化合物の使用量の上限は特になく、例えば、ハロゲン化炭化水素溶媒中にクロム化合物、ピロール化合物及びアルキルアルミニウム化合物を添加して触媒調製を行うことが出来る。触媒調製は、酸素及び水の存在下で行うのが好ましい。触媒調製の温度は、任意に選択することが出来るが、 $0 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲が好ましい。

【0028】触媒は、溶媒中に各触媒成分を添加する順序に従って、各種の調製法で調製される。通常はクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とは最後に接触させる。すなわちクロム化合物とアルキルアルミニウム化合物とを接触させる段階では、ピロール化合物とハロゲン含有化合物とは、クロム化合物又はアルキルアルミニウム化合物と混合されているのが好ましい。例えば次のような調製法が用いられる。

【0029】(1) クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物の混合液と、アルキルアルミニウム化合物とを混合して反応させる方法。

(2) ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物の混合液とクロム化合物を混合して反応させる方法。

(3) クロム化合物とピロール化合物の混合液と、アルキルアルミニウム化合物とハロゲン含有化合物の混合液を混合して反応させる方法。

【0030】上記の調製法において、混合に際し何れを何れに添加するかは任意である。例えば、上記の調製法

(3) においては、アルキルアルミニウム化合物とハロゲン含有化合物の混合液に、クロム化合物とピロール化合物の混合液を添加してもよく、又その逆でもよい。上記の調製法(1)において、ハロゲン含有化合物として無機ハロゲン化合物を使用する場合は、クロム化合物、ピロール化合物及びハロゲン含有化合物の混合液とアルキルアルミニウム化合物を混合する前に、ピロール化合物とハロゲン含有化合物との反応生成物を沈澱物として生成させるのが好ましい。これにより $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に対し活性の高い触媒が得られる。

【0031】上記の調製法の中で最も好ましいのは、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物の混合液にクロム化合物を添加する方法(2)である。本発明では、上記のようにして調製された触媒を、不飽和炭化水素を含有する有機溶媒中で保存する。保存は酸素及び水の存在下に行うのが好ましい。

【0032】有機溶媒中に存在させる不飽和炭化水素としては、通常、炭素数が3以下の不飽和炭化水素が使用される。例えばエチレン、プロピレン、ブテン、ペンテン、ヘキセン、ヘプテン、オクテン、デセン、シクロヘキセン、シクロオクテン等の脂肪族又は脂環式の不飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、クメン、キシレン、メチルベンゼン等の芳香族炭化水素が用いられる。特にエチレン、ヘキセン、オクテン、デセン、シクロヘキセン、ベンゼン、トルエン、キシレン又はこれらの2種以上の混合物を用いるのが好ましい。

【0033】不飽和炭化水素が共存すると触媒が安定に保存できるのは、配位不飽和で不安定な錯体である触媒にこれらの不飽和炭化水素が配位して、触媒を安定化させることによるものと考えられる。本発明では触媒の保存温度は $150^\circ\text{C}$ 以下が好ましく、一般的には $-78^\circ\text{C} \sim 150^\circ\text{C}$ で保存する。一般に低温で保存の方が長期間の保存に耐えるが、具体的な保存温度に保存期間及び共存させる不飽和炭化水素の種類に応じて決定される。一般に脂肪族の不飽和炭化水素よりも芳香族炭化水素を共存させた方がより高温での保存に耐える。この意味で $\text{C}_6 \sim \text{C}_{12}$ の芳香族炭化水素を共存させるのは、好ましい触媒の一つである。

【0034】本発明によれば少なくとも24時間、通常は36時間保存した後においても、後記する実施例からも明らか如く、 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応の触媒

として十分な活性を有している。なお、触媒に配位してこれを安定化させている不飽和炭化水素は、解離し易いので、周囲の不飽和炭化水素の量及び濃度を高めて、解離を阻止するようにするのが好ましい。かかる観点からして、触媒を保存する溶媒中の不飽和炭化水素の濃度は5重量%以上であるのが好ましく、又クロム1g原子当たり不飽和炭化水素を50モル以上存在させるのが好ましい。クロム1g原子に対する不飽和炭化水素の好ましい比率は100モル以上、特に1000モル以上である。

【0035】本発明方法により触媒を保存するには、最も好ましくは不飽和炭化水素を含む溶媒にクロム化合物、ピロール化合物、アルキルアルミニウム化合物及びハロゲン含有化合物を添加して触媒が溶解した溶液を調製し、そのまま保存することである。触媒の生成は迅速に行われるので、全成分の混合が完了した時点で触媒が生成したものと見做して差支えない。また、シクロヘキサン等の溶媒中で触媒を調製し、得られた触媒を含む溶液に不飽和炭化水素を加えて保存することもできる。さらには適宜の溶媒中で触媒を調製したのち、溶媒を留去して触媒を濃縮ないしは単離し、これを不飽和炭化水素を含む溶媒中に溶解して保存することもできる。なお、溶液中から単離された触媒は失活しやすいので、単離した触媒はすみやかに溶媒に再溶解するのが好ましい。

【0036】本発明方法により不飽和炭化水素を含む溶媒中で保存した触媒は、そのまま $\alpha$ -オレフィンの低重合反応に用いることができる。又溶媒を留去して触媒を濃縮ないしは単離して低重合反応に用いることもできる。 $\alpha$ -オレフィンの低重合反応は常法に従って行うことができる。原料の $\alpha$ -オレフィンとしては、炭素数2~30の直鎖又は分岐鎖の $\alpha$ -オレフィンが使用される。具体例としては、エチレン、プロピレン、ブテン-1、ヘキセン-1、オクテン-1、3-メチルブテン-1、4-メチルペンテン-1等が挙げられる。特にエチレンが好適であり、エチレンからその三量体である1-ヘキセンを高収率かつ高選択率で得ることが出来る。

【0037】低重合反応の触媒としては、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、オクタン、メチルシクロヘキサン、デカリン等の炭素数4~20の鎖状又は脂環式の飽和炭化水素、ベンゼン、トルエン、キシレン、メチルベン、テトラリン等の芳香族炭化水素、クロロホルム、四塩化炭素、ジクロロメタン、ジクロロエタン等の鎖状ハロゲン化炭化水素、クロロベンゼン、ジクロロベンゼン等のハロゲン化芳香族炭化水素等が使用される。これらは、単独で使用するほか、混合溶媒として使用することも出来る。

【0038】また、低重合反応の溶媒として、反応原料の $\alpha$ -オレフィンそれ自体又は主原料以外の $\alpha$ -オレフィンを使用することも出来る。溶媒用としては、炭素数が4~30の $\alpha$ -オレフィンを使用するのが好ましい。

が、常温で液状の $\alpha$ -オレフィンが特に好ましい。上記の溶媒の中では、特に、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン等の炭素数が4~7の鎖状飽和炭化水素又は脂環式飽和炭化水素が好ましい。これらの溶媒を使用した場合は、高い触媒活性が得られるという利点がある。

【0039】 $\alpha$ -オレフィン低重合反応領域の触媒の濃度は、溶媒1リットル中のクロム量として、通常 $1 \times 10^{-7} \sim 0.5 \text{ mol}$ 、好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 0.2 \text{ mol}$ 、更に好ましくは $1 \times 10^{-8} \sim 0.05 \text{ mol}$ の範囲である。低重合反応の反応温度は、通常 $0 \sim 250^\circ\text{C}$ 、好ましくは $0 \sim 200^\circ\text{C}$ 、更に好ましくは $20 \sim 150^\circ\text{C}$ の範囲である。一方、反応圧力は、常圧ないし $250 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ の範囲から選択し得るが、通常は、 $100 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ までの圧力で十分である。反応時間は、通常1分から20時間、好ましくは0.5~6時間の範囲である。

【0040】なお、反応系に水素を共存させるならば、副生するポリマーの性状が改善されるので好ましい。共存させる水素の量は、水素分圧として、通常 $0.1 \sim 1.0 \text{ kg/cm}^2$ 、好ましくは $1.0 \sim 8.0 \text{ kg/cm}^2$ の範囲である。反応液中の副生ポリマーの分離除去は、公知の固液分離装置を適宜使用して行われ、回収された $\alpha$ -オレフィン低重合体は、必要に応じて精製される。精製には、通常、蒸留精製が採用され、目的とする成分を高純度で回収することが出来る。

【0041】

【実施例】以下、実施例及び比較例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明は、その要旨を超えない限り、以下の実施例に限定されるものではない。なお、生成物の分析はガスクロマトグラフィーにより行った。

【0042】実施例1

1) 触媒製造

窒素下、室温で、クロム(III) 2-エチルヘキサノエート $100 \text{ mg}$  ( $0.204 \text{ mmol}$ )及び2, 5-ジメチルピロール $59.29 \text{ mg}$  ( $0.623 \text{ mmol}$ )を含む $2 \text{ ml}$ のトルエン溶液に、エチルアルミニウムジクロリド $107.91 \text{ mg}$  ( $0.85 \text{ mmol}$ )及びトリエチルアルミニウム $44.9.27 \text{ mg}$  ( $3.12 \text{ mmol}$ )を含む3.95 $\text{ ml}$ のトルエン溶液をゆっくり滴下した。15分間攪拌後、トルエンを減圧下、留去した。得られた褐色の油状物をシクロヘキサンで希釈し、触媒液A  $11.0 \text{ ml}$ を得た。

【0043】2) 調製直後の触媒を用いた反応

$150^\circ\text{C}$ の乾燥器中で乾燥した $300 \text{ ml}$ のオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空空置置換した。真空雰囲気下、これに室温で、シクロヘキサン $100 \text{ ml}$ 、トルエン $1.46 \text{ ml}$ 、及び調製直後の上記触媒液A  $0.5 \text{ ml}$ を仕込んだ。オートクレーブを $140^\circ\text{C}$ に加熱し、全圧が $48 \text{ kg/cm}^2 \text{ G}$ となる迄オートクレーブ

にエチレンを導入した。その後、全圧を $48\text{ kg/cm}^2$  Gに、反応温度を $140^\circ\text{C}$ に維持して反応を行った。30分間反応後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。結果を表1に示す。

【0044】3) トルエン共存下に保存した触媒を用いた反応

調製直後の触媒液A 5mlにトルエン14.7mlを加えて触媒液Bとし、窒素下、室温で5日間保存した。上記(2)と同じく熱時に組み立て且つ真空窒素置換したオートクレーブに、シクロヘキサン100ml及び5日間保存した触媒液B 1.96mlを仕込んだのち、上記(2)と全く同様にして、 $48\text{ kg/cm}^2$  G、 $140^\circ\text{C}$ でエチレンの低重合反応を行った。結果を表1に示す。

【0045】4) シクロヘキサン中で保存した触媒を用いた反応

調製直後の触媒液A 5mlにシクロヘキサン14.7mlを加えて触媒液Cとし、窒素下、室温で5日間保存した。上記(2)と同じく熱時に組み立て且つ真空窒素置換したオートクレーブに、シクロヘキサン98.5ml、トルエン1.46ml及び5日間保存した触媒液C 1.96mlを仕込んだのち、上記(2)と全く同様にして、 $48\text{ kg/cm}^2$  G、 $140^\circ\text{C}$ でエチレンの低重合反応を行った。結果を表1に示す。

【0046】実施例2

1) 触媒製造

窒素雰囲気下、室温で、2-ジメチルピロール29.65mg ( $0.312\text{ mmol}$ )を含む13.5mlのトルエン溶液に、四塩化スズ54.1mg ( $0.208\text{ mmol}$ )を加え、黄色沈殿物の懸濁液を得た。15分間攪拌後、この懸濁液にトリエチルアルミニウム178.9mg ( $1.56\text{ mmol}$ )を含む1.6mlのトルエン溶液を加えて15分間攪拌した。得られた溶液に、クロム(III)2-エチルヘキサノエート50mg ( $0.104\text{ mmol}$ )を含む1mlのトルエン溶液を加え、15分間攪拌し、触媒液Dを得た。

【0047】2) 調製直後の触媒を用いた反応

$150^\circ\text{C}$ の乾燥器中で乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立てた後、真空窒素置換した。窒素雰囲気下、これに室温で、シクロヘキサン69ml、及び調製直後の上記触媒液D 1.0mlを仕込んだ。オートクレーブを $140^\circ\text{C}$ に加熱し、全圧が $48\text{ kg/cm}^2$  Gとなる迄オートクレーブにエチレンを導入した。その

後、全圧を $48\text{ kg/cm}^2$  Gに、反応温度を $140^\circ\text{C}$ に維持して反応を行った。30分間反応後、オートクレーブ中にエタノールを圧入して反応を停止した。結果を表2に示す。

【0048】3) トルエン中で保存した触媒を用いた反応

触媒液Dを窒素下、室温で5日間保存し、触媒液Eとした。この触媒液Eを用いた以外は、上記(2)と全く同様にしてエチレンの低重合反応を行った。結果を表2に示す。

【0049】参考例

1) 触媒製造

窒素下、室温で、5-ジメチルピロール59.29mg ( $0.623\text{ mmol}$ )を含む10mlのトルエン溶液に、四塩化スズ108.2mg ( $0.415\text{ mmol}$ )を加え、黄色沈殿物の懸濁液を得た。15分間攪拌後、この懸濁液にトリエチルアルミニウム357.9mg ( $3.12\text{ mmol}$ )を含む3.1mlのトルエン溶液を加え、15分間攪拌した。得られた溶液に、クロム(III)2-エチルヘキサノエート100mg ( $0.204\text{ mmol}$ )を含む2mlのトルエン溶液を加えた。更に15分間攪拌後、トルエンを減圧下室温で留去した。得られた褐色油状物にシクロヘキサン10mlを加え、触媒液F 10.5mlを得た。

【0050】2) 調製直後の触媒を用いた反応

$150^\circ\text{C}$ の乾燥器中で乾燥した300mlのオートクレーブを熱時に組み立て、真空窒素置換した。窒素下、これに室温でシクロヘキサン125ml及び調製直後の上記触媒液F 0.68mlを仕込んだ。オートクレーブを $80^\circ\text{C}$ に加熱し、エチレンを全圧が $38\text{ kg/cm}^2$  Gとなるまでオートクレーブに導入した。以後、全圧を $38\text{ kg/cm}^2$  Gに、反応温度を $80^\circ\text{C}$ に維持して反応を行った。30分後、エタノール圧入により反応を停止した。結果を表3に示す。

【0051】3) シクロヘキサン中で保存した触媒を用いた反応

触媒液Fを窒素下、室温で5日間保存し、触媒液Gとした。この触媒液Gを用いた以外は、上記と全く同様にしてエチレンの低重合反応を行った。結果を表3に示す。

【0052】

【表1】



表 1

		触媒液A	触媒液B	触媒液C
全生成物量 (g)		5.70	4.76	2.59
生成物の組成分布 (wt%)	C <sub>4</sub>	0.02	0.02	0
	C <sub>5</sub>	98.1	98.3	98.5
	C <sub>6</sub> *1	99.6	99.6	99.8
	C <sub>7</sub>	0.4	0.4	0.9
	C <sub>10-20</sub>	1.4	1.2	0.6
	C <sub>12-20</sub>	0	0	0
	ワックス	0	0	0
副生ポリエチレン		0.05	0.06	0.06
触媒活性*2		23912	19968	10865

\*1 C<sub>6</sub>中に占める1-ヘキセンの割合(%)\*2 g- $\alpha$ -オレフィン/g-Cr·Hr

【表2】

【0053】

表 2

		触媒液D	触媒液E
全生成物量 (g)		11.01	9.29
生成物の組成分布 (wt%)	C <sub>4</sub>	0.01	0.01
	C <sub>6</sub>	96.9	97.3
	C <sub>8</sub> '	99.6	99.6
	C <sub>8</sub>	0.2	0.2
	C <sub>10-20</sub>	2.8	2.4
	C <sub>22-30</sub>	0	0
	ワックス	0	0
	副生ポリエチレン	0.06	0.09
触媒活性		67038	66555

【0054】

【表3】

表 3

		触媒液F	触媒液G
全生成物量 (g)		32.63	12.76
生成物の組成分布 (wt%)	C <sub>4</sub>	0.06	0.06
	C <sub>6</sub>	96.8	97.3
	C <sub>8</sub> '	99.6	99.6
	C <sub>8</sub>	0.5	0.5
	C <sub>10-20</sub>	2.6	2.0
	C <sub>22-30</sub>	0	0
	ワックス	0	0
	副生ポリエチレン	0.02	0.05
触媒活性		94725	37042